

مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/



اثر پارامترهای فرآیند بر فاز و ریزساختار مخلوط اکسید فلزی Cu-Mn-O تهیه‌شده از طریق روش سنتز احتراقی در محلول*

مقاله پژوهشی

لعیا آگاه [۱]   سحر ملازاده بیدختی [۲]   قاسم براتی دربند [۳]   جلیل وحدتی خاکی [۴]

DOI: 10.22067/jmme.2023.83521.1117

چکیده *نانوذرات مخلوط اکسید فلزی Cu-Mn، از طریق روش احتراقی در محلول با ا ستفاده از سوخت گلایسین سنتز شد. نسبت‌های مختلف سوخت به اکسیدکننده و درصدهای مولی متفاوت کاتیون‌های مس و منگنز به عنوان متغیرهای این سیستم در نظر گرفته شده است. سپس، تأثیر تغییرات یادشده، بر تشکیل فازهای نهایی و تغییرات اندازه کریستالیت ذرات مورد ارزیابی قرار گرفت. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی محصولات نهایی با استفاده از دو روش تجزیه و تحلیل پراش اشعه ایکس (XRD) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با دقت تجزیه و تحلیل شد. نتایج به دست آمده از آنالیزهای XRD و FE-SEM، تأثیر همزمان تغییرات نسبت سوخت به اکسیدکننده و در صد مولی کاتیون‌های فلزی را بر تبلور فازهای نهایی، مورفولوژی ذرات تشکیل‌دهنده و اندازه کریستالیت ذرات نشان می‌دهند. ا ستفاده از سوخت گلایسین منجر به سنتز محلول‌های جامد $CuMn_2O_4$ و $CuMnO_2$ بدون نیاز به کوره و تجهیزات گران‌قیمت گردید. با افزایش درصد مولی Mn در نسبت سوخت به اکسیدکننده ۱ افزایش تخلخل، در اثر آزادسازی حجم بیشتر گاز اتفاق افتاد. علاوه‌بر این، محاسبات تئوری، کمترین اندازه کریستالیت را در نسبت سوخت به اکسید کننده ۱ نشان داد.*

واژه‌های کلیدی سنتز احتراقی در محلول، مخلوط اکسید فلزی، سیستم Cu-Mn-O، اثر سوخت به اکسید کننده.

The Effect of Process Parameters on the Phase and Microstructure of Cu-Mn-O Mixed Metal Oxide Synthesized via Solution Combustion Synthesis

Laya Agah   Sahar Mollazadeh Beidokhti   Ghasem Barati Darband   Jalil Vahdati Khaki

Abstract *Cu-Mn mixed metal oxide nanoparticles were synthesized using the solution combustion method with using glycine as the fuel. Various ratios of fuel to oxidizer and different molar percentages of Cu and Mn cations were considered as variables in this system for investigation. Then, the effect of the aforementioned changes on the crystallization of the phases of the final product and the change in the crystallite size of the particles were evaluated. In the next step, the physical and chemical characteristics of the final products were carefully evaluated using using both X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The results obtained from XRD and FE-SEM analyses, the simultaneous effect of changes in the ratio of fuel to oxidizer and the molar percentage of metal cations on the composition of phases, the morphology of the constituent particles, and the crystallite size of the particles were investigated. Also, the use of glycine fuel led to the synthesis of solid solutions of CuMn2O4 and CuMnO2 without needing furnaces or expensive equipment. By increasing the molar percentage of Mn in the fuel-to-oxidizer ratio (1), the porosity and pore size increased. Furthermore, calculations confirmed the smallest crystallite size at this fuel-to-oxidizer ratio.*

Keywords Solution Combustion Synthesis, Mixed Metal Oxide, System Cu-Mn-O، The Effect of Fuel to Oxidizer.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۲/۴/۲۷ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۲/۹/۵ می‌باشد.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی‌ومهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد.

(۲) نویسندهٔ مسئول، استادیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی‌ومهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد.   **Email**: Mollazadeh.b@um.ac.ir

(۳) استادیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی‌ومهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد.

(۴) استاد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی‌ومهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد.

مقدمه

با مطالعه‌ی تاریخچه‌ی مواد نوین، محققان دریافتند که با کشف و تهیه‌ی مواد جدید، امکانات لازم جهت ایجاد نوآوری، در زمینه‌های مختلف مهندسی و فناوری فراهم می‌گردد. از اصلی‌ترین هدف‌های جامعه برای تولید طیف جدیدی از مواد (نانومواد، کامپوزیت‌ها، پروسکایت‌ها، شیشه‌ها، پلیمرها و غیره) پیشرفت علم و تکنولوژی و ایجاد کاربردهای جدید به منظور رفع نیازهایی است که در پی آن ایجاد می‌گردد [1,2]. انقلاب و دگرگونی‌ای که توسط تولید مواد جدید در علوم مختلف ایجاد گردید، محققان را به سمت کشف روش‌های سنتز جدیدی کشاند که نسبت به سایر روش‌های تولید، ارزان‌تر، سازگار با محیط زیست و سرعت سنتز بالاتری دارند. از جمله این روش‌ها می‌توان به روش سل-ژل، هم‌رسوبی، هیدروترمال، سنتز احتراقی، سنتز به کمک ماکروویو اشاره کرد [3]. روش سنتز احتراقی در محلول به عنوان یک روش سنتز ایمن، به دلیل ویژگی‌هایی نظیر سادگی، به صرفه بودن و کیفیت بالای محصولات بسیار مورد استقبال جامعه‌ی محققین قرار گرفته است. این روش امکان تهیه طیف گسترده‌ای از مواد با ترکیب مدنظر و خلوص بالا را به راحتی فراهم می‌کند [4]. سرعت بالای سنتز در روش سنتز احتراقی در محلول باعث شد که محصولات نهایی از کیفیت بالاتری نسبت به روش سل-ژل برخوردار باشند. اساس فرآیند سنتز احتراقی در محلول، یک واکنش‌گرمازای خودبه‌خودی است که در اثر واکنش بین NH_3 و HNO_3 ایجاد می‌گردد و منجر به سنتز نانو ذرات فلزی در دمایی پایین‌تر از سایر روش‌های موجود می‌شود [3,4].

در سال‌های اخیر، استفاده از علم‌وفناوری نانوذرات، پیشرفت چشم‌گیری را در زمینه‌های مختلف علوم و مهندسی ایجاد کرده است. در میان نانوذرات اکسید فلزی شناخته شده NiO، MgO، CuO، ZnO، [5]، اکسیدهای منگنز به دلیل ظرفیت چندگانه، امکان تبلور اکسیدهایی نظیر (MnO، Mn_3O_4، Mn_2O_3 و MnO_2) را فراهم می‌کند. این مواد به دلیل سمیت کم، هزینه کم، فراوانی طبیعی و سازگاری با محیط‌زیست به عنوان موادی امیدوارکننده در استفاده از کاربردهای مختلف نظیر فتوکاتالیست‌ها، الکتروکاتالیست‌ها، دستگاه‌های ذخیره‌ی انرژی در نظر گرفته می‌شوند [6]. اکسیدهای مس که به عنوان فراوان ترین عنصر در زمین شناخته می‌شود به دلیل ارزان بودن، سازگاری با محیط‌زیست و شکاف نواری باریک به انتخابی هوشمندانه در استفاده از آن در زمینه‌های مختلف الکتروکاتالیست‌ها، فتوکاتالیست‌ها و غیره تبدیل شده است [7]. سنتز نانوذرات حاصل از سیستم Cu-Mn-O توجهات زیادی را برای انجام تحقیقات در زمینه تبلور فازهای متنوع و ایجاد ساختارهای مختلف حاصل از سیستم Cu-Mn-O به خود جلب کرده است [8]. از این رو، هدف از انجام پژوهش حاضر، تهیه‌ی مخلوط‌های اکسید فلزی حاصل از سیستمCu-Mn-O به روش سنتز احتراقی در محلول به عنوان یک روش سازگار با محیط زیست است. همچنین در این پژوهش به بررسی اثر نسبت سوخت به اکسیدکننده بر تبلور فازهای تشکیل شده و مشخصه‌های فیزیکی نمونه‌های بدست آمده (اندازه ذرات ، مورفولوژی، تخلخل و غیره) به منظور به‌دست آوردن مناسب‌ترین نسبت سوخت به اکسیدکننده پرداخته خواهد شد. در این حالت، درصد مولی بهینه و بهترین نسبت F/O تعریف نشده است. بلکه تنها بهترین پارامترها بر اساس ویژگی های مورد نظر برای کاربردهای مورد نظر انتخاب می شوند. به طور مثال محققان از مخلوط اکسید فلزی $CuMn_2O_4/CuO$ در فتوکاتالیست‌ها [9]، $Cu_2O–Mn_3O_4$ در باتری‌های لیتیوم یون [10] و از $Mn_2O_3@MnO_2$ به عنوان مواد فعال در ابرخازن‌ها [11] استفاده کردند و به نتایج ویژه‌ای دست یافتند. به طور مشابه Kim و همکاران [12] به سنتز مخلوط اکسید فلزی Cu/Mn با استفاده از روش هم‌رسوبی پرداختند و نتایج به‌دست آمده بهبود خواص کاتالیزوری مورد استفاده در اکسیداسیون پروپان با استفاده از مخلوط اکسیدهای فلزی $CuO/Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$ را نسبت به اکسیدهای منفرد CuO و Mn_2O_3 از خود نشان داد. علاوه‌بر این Seubsai و همکاران [13] به سنتز مخلوط اکسید فلزی Cu/Mn با استفاده از روش سنتز احتراقی در محلول و با استفاده از سوخت گلیسرول پرداختند؛ نتایج حاصل تشکیل مخلوطی از محلول جامد $Cu_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ و Mn_2O_3 را در نسبت مولی بهینه ۱۰-۲۰٪ Cu/Mn همراه با دوپ کردن ۰/۱-۰/۲٪ مول NaCl نشان داد که منجر به ۱/۳-۱/۵٪ تبدیل پروپیلن شد و نسبت به اکسیدهای فلزی منفرد نتایج مطلوب‌تری را ایجاد کرد. اگرچه که سیستم Cu-Mn-O کاربردهای زیادی در زمینه‌های مختلف دارد اما، عمده تحقیقاتی که بر روی این دسته از مواد صورت می‌گیرد

در زمینه‌های کاتالیستی و الکتروشیمی، به ویژه در کاربردهای سلول خورشیدی، باتری‌ها و ابرخازن‌ها است [14].

در این پژوهش، مخلوط اکسید فلزی CuO_x-MnO_y به روش سنتز احتراقی در محلول تهیه شد. بدین منظور از سوخت گلایسین در نسبت‌های سوخت به اکسیدکننده مختلف استفاده گردید. همچنین اثر تغییر درصد مولی کاتیون‌های Cu, Mn بر تبلور فاز نهایی محصولات، مورد بررسی قرار گرفت.

روش تحقیق

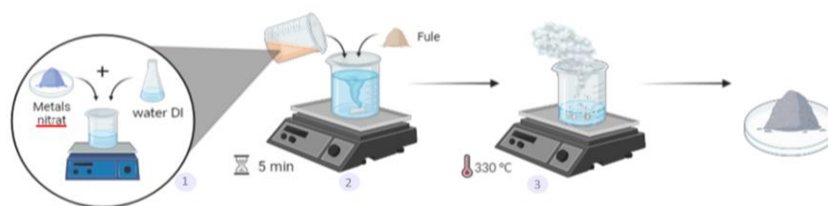
در این پژوهش، به منظور بررسی تاثیر نسبت سوخت به اکسیدکننده (F/O) (Fule/oxidizer) و همچنین تاثیر تغییر نسبت کاتیون‌های Cu , Mn در سیستم Cu-O-Mn، بر تبلور فازهای گوناگون، به تهیه‌ی نمونه‌های (CuO-۷۵MnO_2, ۱۰۰MnO_2 (۱۰۰CuO, ۷۵CuO-۲۵MnO_2, ۵۰CuO-۵۰MnO_2, ۲۵ در نسبت‌های مختلف سوخت به اکسیدکننده (۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۱/۲۵) با استفاده از روش سنتز احتراقی در محلول پرداخته شد. علائم اختصاری به کار گرفته شده به صورت، G (Glycine) به عنوان نوع سوخت مورد استفاده و عدد پس ازآن، به عنوان نسبت سوخت به اکسیدکننده، در نظر گرفته می‌شود. به طور مثال، ۰/۵ -Gبیانگر سوخت گلایسین و نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۵ است.

مشخصات مواد اولیه‌ی مورد استفاده در این پژوهش شامل: نیترات مس تری‌هیدرات $Cu(NO_3)_2*3H_2O$، نیترات منگنز تتراهیدرات $Mn(NO_3)_2*4H_2O$ و گلایسین ($C_2H_5NO_2$) است که بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفت. تمام محلول‌های تهیه‌شده از پیش‌ماده‌ها، توسط آب دیونیزه آماده‌سازی شد. مقادیر واکنش‌دهنده‌های تعریف‌شده برای هر سیستم، در جدول (۱) به خوبی بیان شده‌است. شکل (۱) شماتیکی از فرآیند سنتز احتراقی در محلول را برای سیستم‌های طراحی‌شده نشان می‌دهد.

همانطور که در شکل (۱) مشخص است ابتدا، مطابق با مقادیر مشخص‌شده برای هر واکنش با توجه به جدول (۱) (تمامی وزن‌های محاسبه شده برحسب گرم و به منظور تولید کردن ۱گرم پودر است)، از پیش‌ماده‌های اولیه شامل، نیترات منگنز ۴آبه و نیترات مس ۳ آبه، به بشرهایی جداگانه همراه با آب مقطر منتقل می‌شود، محلول‌های حاصل، در دمای اتاق به وسیله- ی هم‌زن مغناطیسی تحت هم‌زدن مداوم به مدت ۵ الی ۶ دقیقه قرار می‌گیرند تا در نهایت محلولی همگن حاصل گردد. محلول نهایی به یک بشر با حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر منتقل می‌شود و پس از اضافه کردن سوخت، مجددا تا انحلال کامل آن تحت هم‌زدن با شرایط قبل قرار می‌گیرد. در نهایت محلول به‌دست‌آمده، بر روی یک هات‌پلیت با دمای پیش‌گرم ۳۳۰ درجه‌سانتی‌گراد قرار گرفت تا زمانی که در اثر تبخیر آب، یک ژل در محیط واکنشی تشکیل شود. در نهایت با تجزیه‌ی پیش‌ماده‌ها، انرژی محرکه لازم جهت انجام سنتز احتراقی در محلول فراهم شد. واکنش‌های شیمیایی مورد استفاده در این سیستم در قسمت پیوست درج گردیده است.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی و مقدار پیش‌ماده واکنش‌های شیمیایی

پیش‌ماده	ترکیب شیمیایی				
	Cu100	Cu75-Mn25	Cu50-Mn50	Cu25-Mn75	Mn100
Cu(NO3)2*3H2O	۳/۰۳۷	۲/۲۲۶	۱/۴۵	۰/۷۰۹	–
Mn(NO3)2*4H2O	–	۰/۷۷	۱/۵۰	۲/۲۱۲	۲/۸۸
G0.5	۰/۵۲۴	۰/۴۸۶	۰/۴۵	۰/۴۱۶	۰/۳۸۳
G0.75	۰/۷۸۶	۰/۷۳	۰/۶۷۶	۰/۶۲۵	۰/۵۷۵
G1	۱/۰۴۸	۰/۹۷۳	۰/۹۰۱	۰/۸۳۳	۰/۷۶۷
G1.25	۱/۳۱	۱/۲۱۶	۱/۱۲۷	۱/۰۴۵	۰/۹۵۹



شکل ۱ مراحل آماده سازی محلول و روند فرآیند سنتز احتراقی در محلول

مشخصه یابی محصولات سنتزشده

به‌منظور تعیین تشکیل مخلوط‌های اکسید فلزی و همچنین بررسی تاثیر مقدار سوخت و مقدار کاتیون‌های فلزی Cu, Mn بر ترکیب شیمیایی محصول نهایی، آنالیز پراش پرتو ایکس(XRD) در زاویه‌ی ۸۰-۱۵=2θ و گام ۰/۰۵ با طول موج 1/54056A° انجام شد. همچنین جهت بررسی تاثیر افزایش دما در اثر افزودن تدریجی کاتیون‌های فلزی Mn بر مورفولوژی و تخلخل، پودرهای سنتز شده تحت آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) قرار گرفتند. علاوه‌بر این به منظور محاسبه‌ی اندازه کریستالیت از فرمول دبای شرر معادله‌ی (۱) استفاده شد:

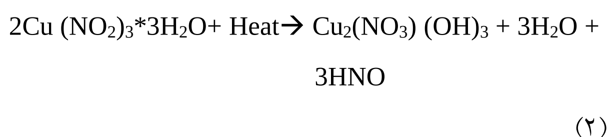
$$D = \frac{}{\beta \cos \theta} \qquad (۱)$$

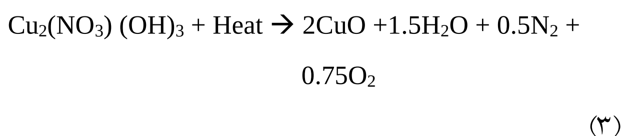
که در آن D اندازه متو سط ک ی ستالیت (nm)، k ثابت برابر با ۰٫۹، k طول موج تابش(A°)، β عرض کامل در نیمه حداکثر (rad) و θ زاویه پراش براگ (rad) است.

نتایج و بحث

آنالیز XRD

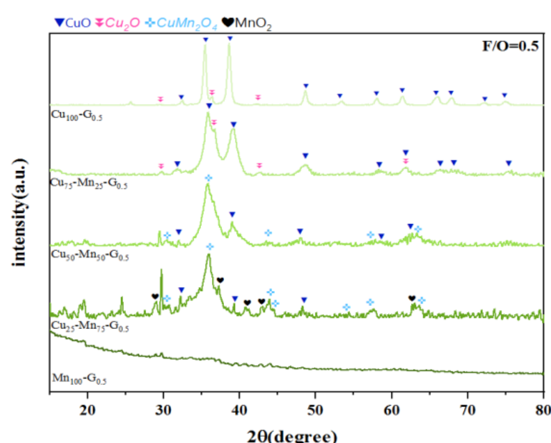
در این آزمایش، به منظور بررسی تبلور مخلوط اکسیدهای فلزی Cu-Mn، سنتز احتراقی در محلول برای تمامی نسبت‌های کاتیون Cu و Mn به ترتیب، از کمترین نسبت سوخت به اکسیدکننده به بیشترین نسبت، با استفاده از سوخت گلایسین انجام شد. شکل (۲) الگوهای XRD نمونه‌های سنتزشده در نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۵ را نشان می‌دهد. همانطور که از شکل (۲) و الگوی Cu_{100} مشخص است. مطابق با انتظار، فاز CuO با شماره کارت (CuO-ICDD card No.=01-080-1916) به خوبی متبلور شده‌است. در کنار CuO حضور فاز Cu_2O با شماره کارت (Cu₂O-ICDD card No.=01-075-1531), در 2θ=36.35 نیز مشاهده می‌شود. کرمانی و همکاران [15]، بیان کردند که در حین فرآیند سنتز احتراقی در محلول، خلا نسبی ایجادشده که منجر به کاهش فشار اکسیژن به صورت لحظه‌ای می‌گردد. این کاهش فشار، بر تبلور فازهای نمونه‌های سنتزشده تاثیرگذار است. شکل (۳) بیانگر تغییرات لگاریتم PO_2 بر حسب دما است که به خوبی کاهش دمای تبدیل فازی را در اثر کاهش فشار اکسیژن نشان می‌دهد. با توجه به مطالب بیان شده، حضور فاز Cu_2O در نمونه‌ی Cu_{100}-$G_{0.5}$ به دلیل کاهش دمای تبدیل فازی CuO به Cu_2O در اثر کاهش فشار اکسیژن قابل توجیه است. همچنین در ۲۵.۵ ,۳۳.۵ =2θ هیدروکسید نیترات مس با شماره کارت, ($Cu_2(NO_3)(OH)_3$-ICDD card No.=01-045-0594) مشاهده می‌شود. احتمال می‌رود علت باقی‌ماندن این فاز در ترکیب، به دلیل شرایط F/O<1 است که منجر به تجزیه ناقص و تبدیل کامل آن به CuO شده‌است. معادله‌ی (۲) و (۳) مراحل تجزیه و تبدیل را به خوبی نشان داده است [12,16]:


$$2Cu(NO_2)_3{*}3H_2O + Heat \rightarrow Cu_2(NO_3)(OH)_3 + 3H_2O + 3HNO \qquad (۲)$$


$$Cu_2(NO_3)(OH)_3 + Heat \rightarrow 2CuO + 1.5H_2O + 0.5N_2 + 0.75O_2 \qquad (۳)$$

شکل (۲) و الگوی Cu_{75}-Mn_{25} نشان‌دهنده حضور دو فاز CuO و Cu_2O است، اگرچه در این ترکیب ۲۵٪ مولی Mn جایگزین Cu شده است اما در این الگو تبلور هیچ یک از فازهای MnO_x مشاهده نمی‌شود. در این نمونه تنها شاهد جابه‌جایی پیک‌ها به سمت زوایای براگ بیشتر، در اثر انبساط ساختار کریستالی خواهیم بود که بر اساس جدول (۲) نشانگر دوپ‌شدن ((Doping) وارد شدن یک ناخالصی در نیمه‌رساناها که منجر به تغییر ساختار کریستالی می‌گردد) کاتیون‌های Mn با شعاع یونی کوچک‌تر در ساختار کریستالی مونوکلینیک CuO است. همچنین،

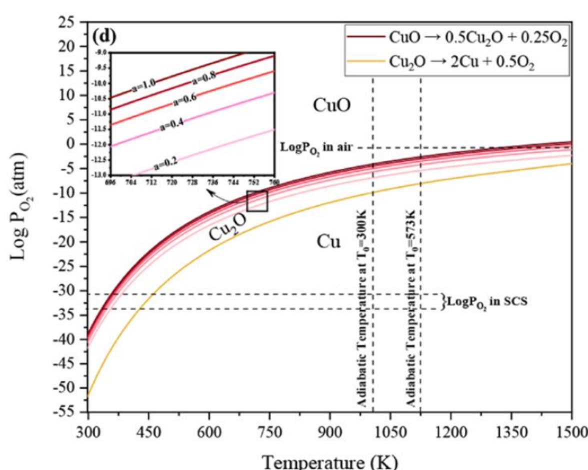
در ترکیب شیمیایی Cu_{75}-Mn_{25} سنتز احتراقی در محلول منجر به رشد ترجیحی صفحه (۱۱۱-) در فاز CuO شده است که باعث تغییر گروه فضایی CuO از حالت Cc به C2/c می‌گردد که با شماره کارت (CuO-ICDD card No.=01-074-1021) به خوبی تطابق دارد. حضور فاز Cu_2O در الگوی Cu_{75}-Mn_{25}-$G_{0.5}$ علاوه بر کاهش فشار اکسیژن، به افزایش دمای ایجاد شده، در اثر افزودن نیترات منگنز در واکنش وابسته است [17]. همچنین، این افزایش دما به عنوان یک نیروی محرکه، منجر به تجزیه‌ی کامل $Cu_2(NO_3)(OH)_3$ شده است. با افزودن بیشتر و جایگزینی کاتیون Mn الگوی XRD Cu_{50}-Mn_{50}-$G_{0.5}$ مشاهده می‌شود. همانطور که در شکل (۲) مشخص است، سنتز محلول جامد $CuMn_2O_4$ و اکسید فلزی CuO در این نسبت از سوخت به اکسید کننده و ترکیب شیمیایی مشاهده می‌شود که به خوبی با کارت استانداردد ICDD (CuMn2O4-ICDD card No.=00-034-1400) مطابقت دارد. تبلور $CuMn_2O_4$ به این معنا است که نیروی محرکه لازم جهت نفوذ کاتیون‌های Cu^{2+} و Mn^{3+} به مکان‌های جای‌خالی ساختار کریستالی اکسیدهای مس و منگنز از طریق فرآیند سنتز احتراقی در محلول فراهم شده‌است. در نتیجه تبلور محلول جامد بدون نیاز به کوره و عملیات حرارتی قابل انجام است. در نهایت الگوی XRD نمونه Mn_{100}-$G_{0.5}$ در شکل (۲) نشان دهنده آن است که، پودر سنتز شده دارای ساختار آمورف بوده و پیک مشخصه‌ی قابل ملاحظه‌ای در آن روئیت نمی‌گردد.



شکل ۲ الگوی XRD نمونه سنتز شده با سوخت گلایسین و نسبت سوخت به اکسید کننده ۰/۵ در نسبت‌های Cu-Mn مشخص

جدول ۲ مشخصات پیش‌ماده‌های مورد استفاده در این سیستم

ترکیب	دمای تجزیه (K)	شعاع یونی	آنتالپی تشکیل (Kj/mol)
$C_2H_5NO_2$	۵523.1	–	-532.9
Cu $(NO_3)_2$*$3H_2O$	473.15	Cu^{2+}=0.73 Å Cu^{+}=0.77 Å	-1217
Mn $(NO_3)_2$*$4H_2O$	413-403	Mn^{2+}=0.83 Å Mn^{3+}=0.64 Å Mn^{4+}=0.53 Å	-608.9

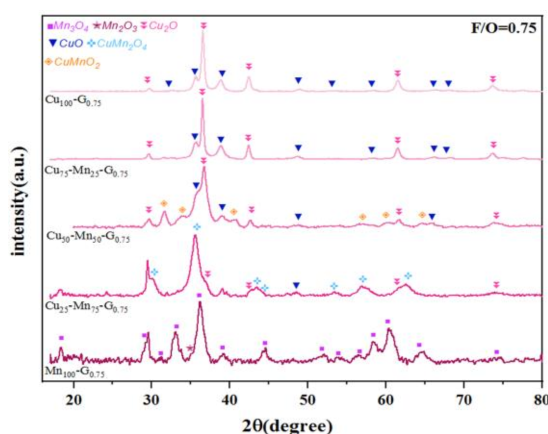


شکل ۳ نمودار تغییرات لگاریتم فشار اکسیژن بر حسب دما در سیستم Cu-O [18]

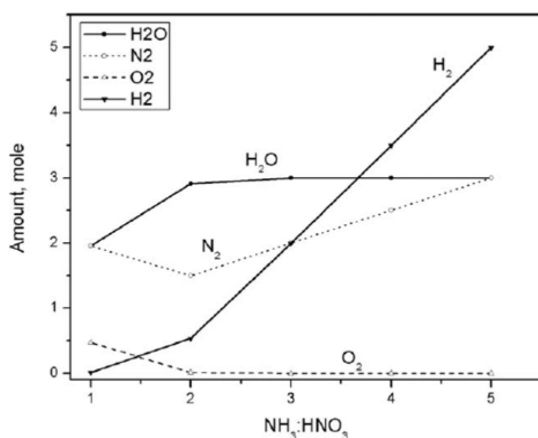
شکل (۴) الگوی XRD نمونه‌های سنتزشده در F/O=0.75 را برای نسبت‌های کاتیونی تکرارشده در آزمایش قبل نشان می‌دهد. همانطور که از شکل (۴) و الگوی Cu_{100}-$G_{0.75}$ مشخص است، دو فاز CuO و Cu_2O در این نمونه متبلور شده است. حضور فاز Cu_2O به دلیل افزایش دمای آدیاباتیک ایجادشده در اثر افزایش نسبت F/O در این نمونه است. علاوه‌بر این، مطابق با شکل (۵) و گزارش‌های کومار و همکاران [19] افزایش F/O منجر به کاهش تدریجی مقدار گاز O_2 و افزایش گاز احیا کننده H_2 خواهد شد. این عوامل منجر به افزایش شدت پیک‌های Cu_2O متبلور شده در نمونه Cu_{100}-$G_{0.75}$ نسبت به نمونه Cu_{100}-$G_{0.5}$ شده‌است. الگوی XRD Cu_{75}-Mn_{25}-$G_{0.75}$ تنها، نشان‌دهنده پهن‌شدگی جزئی الگوی XRD نسبت به نمونه Cu_{100}-$G_{0.75}$ است. همچنین در این نمونه هیچ پیکی از MnO_x در الگوی XRD مشاهده نمی‌شود. علت عدم مشاهده‌ی پیک‌های می‌تواند به ماهیت آمورف فاز تشکیل‌شده نیز اشاره کند. همچنین، بر اساس

جدول (۲) با در نظر گرفتن آنتالپی‌تشکیل نیترات‌های موجود در این سیستم تمایل به تشکیل اکسیدهای مس نسبت به اکسیدهای منگنز بیشتر است و برای تبلور اکسیدهای منگنز به دما یا سوخت بیشتری احتیاج است. در الگوی XRD نمونه Cu_{50}-Mn_{50}-$G_{0.75}$ تبلور فاز Cu_2O و تشکیل محلول‌جامد $CuMnO_2$ مشاهده می‌گردد. افزایش کاتیون‌های Mn در این ترکیب، منجر به نفوذ Mn^{3+} به مکان‌های جای‌خالی Cu_2O شده‌است که افزایش دما، همراه با افزایش مقدار کاتیون‌های Mn، نیروی محرکه‌ی لازم برای تبلور محلول جامد $CuMnO_2$ را فراهم کرده است. در نهایت، در الگوی XRD نمونه Mn_{100}-$G_{0.75}$، برخلاف انتظار Mn_3O_4 را به عنوان فاز اصلی نشان می‌دهد. بر اساس گزارش‌های بیان شده توسط مولایی و همکاران [20] در این نسبت از سوخت به اکسیدکننده با در نظر گرفتن افزایش دمای آدیاباتیک سیستم و کاهش فشار اکسیژن منجر به کاهش دمای تبدیل Mn_2O_3 و تبلور Mn_3O_4 در این سیستم شده است.

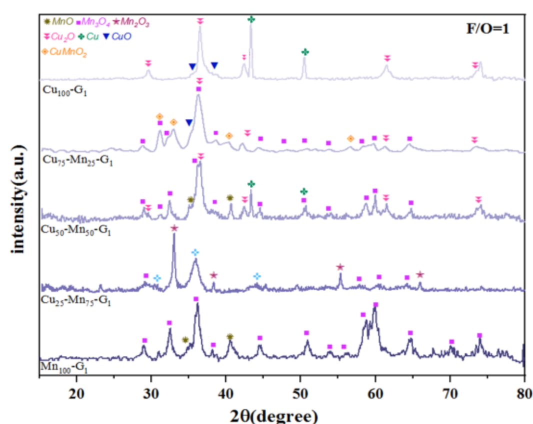
شکل (۶) الگوی XRD نمونه‌های سنتز شده در F/O=1 را برای ترکیب‌های شیمیایی مشخص‌شده نشان می‌دهد. در الگوی XRD نمونه‌ی Cu_{100}-G_1 تبلور دو فاز Cu_2O , Cu به عنوان فاز-های اصلی مشاهده می‌شود. همانطور که در بخش‌های قبل بیان شد علت اصلی تبلور این فازها، ناشی از کاهش فشار اکسیژن در سیستم است که مطابق با شکل (۳) منجر به کاهش دمای تبدیل فازی می‌گردد. از سوی دیگر، در F/O=1 به دلیل نسبت یکسان از HNO_3 و NH_3، واکنش بین آن‌ها با شدت بیشتری رخ می‌دهد که باعث افزایش دما نسبت به سایر سیستم‌های مورد بررسی می‌گردد. به همین دلیل دمای احتراق به دمای آدیاباتیک نزدیک‌تر است. در نتیجه تمایل سیستم را به تشکیل فازهایی با حالت اکسیدی پایین‌تر بیشتر می‌کند. با توجه به شکل (۷) افزودن تدریجی نیترات منگنز ۲ عامل افزایش دما و کاهش فشار از قرارگیری محلول واکنشی در ناحیه‌ی پایداری فاز MnO_2 جلوگیری می‌کند و منجر به تجزیه‌ی نیترات منگنز به Mn_2O_3, Mn_3O_4, MnO می‌گردد. همچنین در نمونه‌ی Cu_{25}-Mn_{75}-G_1 نیرو محرکه‌ی لازم، جهت تشکیل محلول جامد $CuMn_2O_4$ نیز فراهم می‌شود. با توجه به نتایج XRD مشاهده شده، محلول جامد $CuMn_2O_4$ به دلیل پایداری در دماهای بالاتر از ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد در نسبت‌های سوخت به اکسیدکننده ۰/۵، ۰/۷۵، ۱ و ترکیب‌های حاوی Mn% بالاتر تمایل بیشتر به تشکیل دارند.



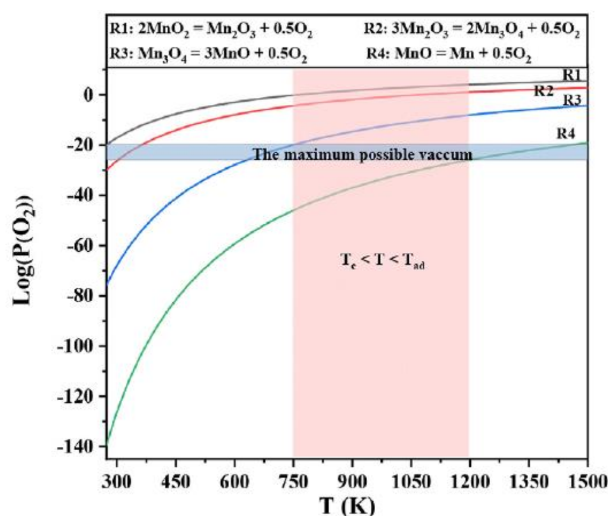
شکل ۴ الگوی XRD نمونه سنتز شده با سوخت گلایسین و نسبت سوخت به اکسید کننده ۰/۷۵ در نسبت‌های Cu-Mn مشخص



شکل ۵ تاثیر نسبت سوخت به اکسیدکننده بر حجم و نوع گازهای آزاد شده در حین فرآیند سنتز احتراقی در محلول [19]

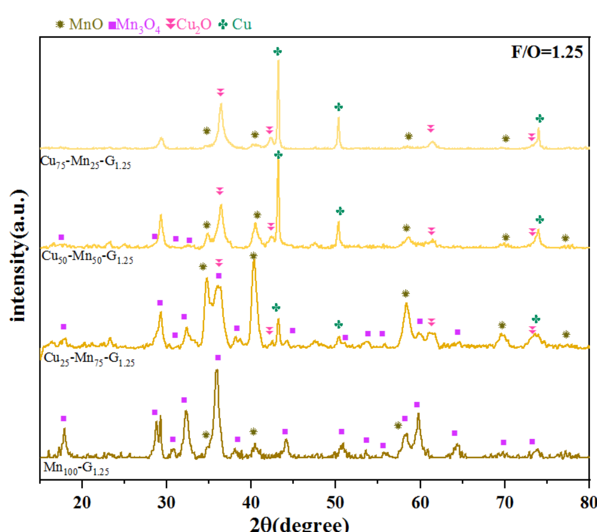


شکل ۶ الگوی XRD نمونه سنتز شده با سوخت گلایسین و نسبت سوخت به اکسید کننده ۱ در نسبت‌های Cu-Mn مشخص



شکل ۷ نمودار تغییرات لگاریتم فشار بر حسب دما در سیستم Mn-O [20]

در نهایت، سنتز مخلوط اکسید فلزی Cu-Mn در بیشترین نسبت سوخت به اکسیدکننده (۱/۲۵) مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۸) الگوهای XRD نمونه‌های سنتز شده در درصدهای مولی یاد شده و نسبت سوخت به اکسیدکننده ۱/۲۵ را نشان می‌دهد. با توجه به این نکته که در این آزمایش از سوخت بیشتر استفاده شده است واکنش سنتز احتراقی با شدت و سرعت بیشتری انجام گردید و جمع آوری نمونه Cu_{100}-$G_{1.25}$ را نه تنها در بشر بلکه در بوته دربسته نیز مقدور نساخت. الگوی XRD Cu_{75}-Mn_{25}-$G_{1.25}$ نشان‌دهنده‌ی تبلور دو فاز Cu و MnO است که برای سنتز آن‌ها توسط سایر روش‌ها، به دما، انرژی بالا و انجام عملیات حرارتی نیاز است. در حالی که در این آزمایش، تولید دو فاز نام برده به صورت تک مرحله‌ی توسط روش سنتز احتراقی با موفقیت انجام شد. از اصلی‌ترین دلایل تبلور دو فاز Cu و MnO بر اساس شکل (۵) می‌توان به افزایش حجم گاز احیاکننده H_2 در اثر افزایش نسبت سوخت به اکسیدکننده اشاره کرد [19]. علاوه‌بر این، افزایش سوخت اضافی به عنوان رقیق‌کننده عمل کرده و منجر به کاهش دما در سیستم می‌گردد. تأثیر دو پارامتر: ۱. کاهش دما، ۲. افزایش گاز H_2 باعث تبلور دو Cu_2O و Mn_3O_4 می‌گردد که در اثر واکنش با H_2 منجر به تبلور دو فاز Cu و MnO همراه با آزادسازی گاز H_2O می‌شود. الگوی XRD نمونه Cu_{50}-Mn_{50}-$G_{1.25}$ تبلور جزئی پیک‌های Mn_3O_4 را در کنار افزایش شدت پیک‌های MnO نشان می‌دهد. در اثر افزایش درصد مولی نیترات منگنز در ترکیب‌های شیمیایی پیش‌رو به ترتیب از شدت پیک‌های Cu کاسته می‌شود و همچنان دو فاز Mn_3O_4 و MnO در سیستم مشاهده می‌گردد. همانطور که بیان شد علت حضور این فازها به افزایش دما و حضور گاز H_2 وابسته است. در نمونه‌ی Mn_{100}-$G_{1.25}$ دو فاز Mn_3O_4 و MnO متبلور شده است. در اینجا برخلاف انتظار افزایش دما، منجر به کاهش شدت پیک‌های MnO نسبت به ترکیب‌های شیمیایی مورد مطالعه در این سیستم شده است. احتمال می‌رود علت افزایش شدت پیک‌های فاز Mn_3O_4 به دلیل عدم پایداری فاز MnO و تمایل بالای آن به اکسیداسیون باشد. علاوه بر این سردشدن پودر سنتزشده از دمای بالاتر، بر تبلور فاز Mn_3O_4 نیز تاثیرگذار است.

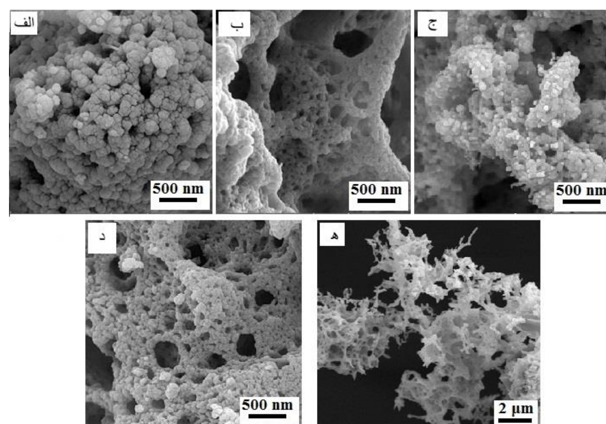


شکل ۸ الگوی XRD نمونه سنتز شده با سوخت گلایسین و نسبت سوخت به اکسید کننده ۱/۲۵ در نسبت‌های Cu-Mn مشخص

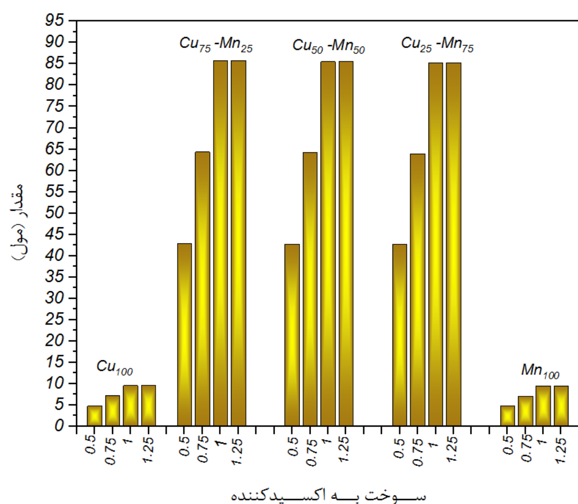
آنالیز FE-SEM

شکل (۹) تصاویر FE-SEM نمونه‌های سنتزشده در نسبت سوخت به اکسیدکننده استوکیومتری را نشان می‌دهد. انتخاب F/O=1 به دلیل بیشترین دمای آدیاباتیک و حجم گاز آزادشده، در بین سیستم‌های طراحی‌شده است. در شکل (۹) تأثیر دما و تغییر ترکیب شیمیایی بر مورفولوژی پودرهای سنتزشده به خوبی به نمایش گذاشته شده است. همانطور که از شکل (۹- الف) مشخص است. نمونه‌ی Cu_{100} مورفولوژی گل‌کلم شکلی دارد. این مورفولوژی از آگلومره‌شدن نانوذرات کروی شکل CuO_x به‌دست آمده است. با افزایش تدریجی کاتیون‌های Mn،

مورفولوژی تشکیل‌شده از حالت گل‌کلمی به صورت یک اسفنج یا فوم متخلخل تبدیل شده است. با توجه به این نکته که افزایش دما منجر به افزایش سرعت واکنش می‌گردد، در نتیجه، فرصت کافی برای رشد ذرات فراهم نمی‌شود. از این رو، در واکنش‌های حاوی نیترات منگنز بیشتر که از دمای احتراق بالاتری برخوردارند، اندازه ذرات کوچک‌تری را تشکیل شده است. این موضوع به خوبی در شکل (۹- ب تا د) به نمایش گذاشته شده است. علاوه بر این، افزایش حجم محصولات گازی آزاد شده عامل اصلی در شکل گیری یک ساختار متخلخل است. بر اساس نتایج نمایش داده شده در شکل (۱۰) می‌توان مشاهده کرد که در نمونه‌های مخلوط نسبت به نمونه‌های منفرد حجم گاز بیشتری آزاد شده است. این موضوع مورفولوژی اسفنجی تشکیل شده در نمونه‌های مخلوط را اثبات می‌کند. در نمونه‌ی Mn_{100} اگرچه حجم گاز آزاد شده نسبت به سایر نمونه‌ها کمتر است اما در مقابل دمای احتراق بالاتری نسبت به سایر نمونه‌ها دارد. در نتیجه به نانوذرات فرصت کافی برای رشد و بهم‌پیوستن را نمی‌دهد. به همین دلیل مورفولوژی این نمونه، به صورت رشته‌هایی متشکل از نانوذات است.



شکل ۹ تصاویر SEM سطح نانو ذرات سنتز شده مخلوط اکسید فلزی Cu-Mn در نسبت سوخت به اکسید کننده ۱ (الف) Cu_{100}، (ب) Cu_{75}-Mn_{25}، (ج) Cu_{50}-Mn_{50}، (د) Cu_{25}-Mn_{75} و (ه) Mn_{100}



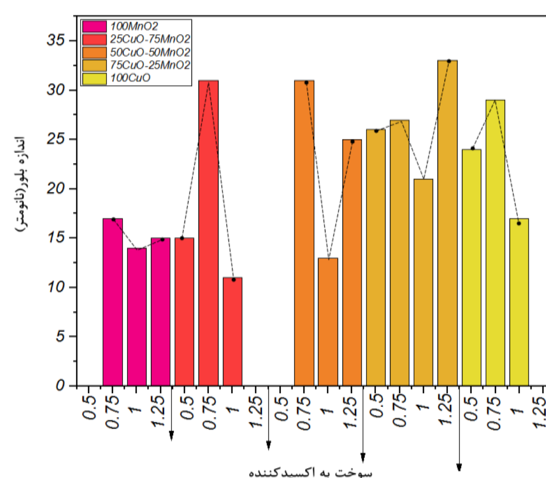
شکل ۱۰ نمودار تغییرات مقدار گاز آزادشده بر حسب تغییر نسبت سوخت به اکسیدکننده

اندازه بلورک

شکل (۱۱) نمودار اندازه بلورهای محاسبه‌شده با استفاده از معادله‌ی دبای شرر را در ترکیب‌های شیمیایی مشخص و نسبت‌های سوخت به اکسیدکننده مختلف نشان می‌دهد. با توجه به نتایج نمایش داده شده در جدول (۳) و شکل (۱۱) مشاهده می‌شود که با افزایش نسبت سوخت به اکسیدکننده، اندازه بلورک‌ها افزایش یافته است. گزارش شده است که تغییرات اندازه بلورک‌ها به مقدار محصولات گازی آزاد شده وابسته است. این موضوع ناشی از کاهش دمای ایجاد شده در اثر خروج محصولات گازی از سیستم است. با افزایش حجم گاز خارج‌شده از سیستم، افت دما سریع‌تر رخ می‌دهد و مانع از رشد اندازه کریستال‌ها در مراحل اولیه‌ی واکنش می‌شود. همانطور که در شکل (۱۰) نشان داده شده است، افزایش نسبت سوخت به اکسیدکننده منجر به افزایش حجم گاز آزادشده، می‌شود. با توجه به اینکه بیشترین حجم گاز آزاد شده در F/O=1 است، به همین دلیل کمترین اندازه کریستالیت در این نسبت از سوخت به اکسیدکننده گزارش شده است. همچنین در نمونه‌های با F/O ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱/۲۵ سوخت/نیترات باقی‌مانده نقش رقیق‌کننده را ایفا کرده و با افزایش مدت زمان واکنش، برخلاف اینکه حجم گاز افزایشی است منجر به افزایش اندازه بلورک‌ها می‌گردد.

جدول ۳ مشخصات اندازه بلورک‌ها

نمونه	سوخت به اکسیدکننده				
	۰.۵	۰.۷۵	۱	۱.۲۵	فاز
	اندازه کریستالیت(نانومتر)				
100CuO	۲۴	۲۹	۱۷	–	Cu_2O
$75CuO-25MnO_2$	۲۶	۲۷	۲۱	۳۳	Cu_2O
$50CuO-50MnO_2$	–	۳۱	۱۳	۲۵	Cu_2O
$25CuO-75MnO_2$	۱۵	۳۱	۱۱	–	$CuMn_2O_4$
$100MnO_2$	–	۱۷	۱۴	۱۵	Mn_3O_4



شکل ۱۱ تاثیر نسبت سوخت به اکسید کننده بر اندازه بلورهای ذرات

نتیجه‌گیری

در این پژوهش مخلوط اکسید فلزی Cu-Mn به روش سنتز احتراقی در محلول با استفاده از سوخت گلایسین انجام شد. نتایج به‌دست‌آمده در این پژوهش به شرح زیر است:

نتایج حاصله نشان داد که از گلایسین می‌توان به عنوان یک سوخت مطلوب جهت سنتز نانوذرات فلزی و محلول جامد استفاده کرد. دمای بالای ایجادشده توسط سوخت گلایسین منجر به سنتز نانوذرات موردنظر به صورت تک‌مرحله‌ای، سریع، بدون نیاز به کوره و تجهیزات گران‌قیمت می‌گردد. تشکیل محلول جامد $CuMn_2O_4$، به همراه مخلوطی از اکسیدهای CuO_x و MnO_x در ترکیب‌های شیمیایی با درصد مولی بالاتر Mn اتفاق افتاد. در نسبت F/O>1 افزایش گاز H_2 سیستم را به سمت پایداری محصولات فلزی یا اکسیدهایی با ظرفیت کمتر پیش می‌برد. در همه‌ی ترکیب‌های مورد مطالعه کمترین اندازه بلورک-ها در نسبت سوخت به اکسیدکننده برابر با ۱ گزارش شده است که ناشی از عواملی مانند کاهش دما ایجادشده در اثر آزادسازی حجم بیشتر گازها در این نسبت از سوخت به اکسیدکننده است. همچنین حجم گاز آزاد شده به صورت معناداری بر مورفولوژی محصولات نهایی تأثیرگذار است. بررسی مورفولوژی محصولات سنتزشده در نسبت سوخت به اکسید کننده ۱، بیانگر تشکیل مورفولوژی‌های اسفنجی‌شکل می‌باشد که در اثر آگلومره شدن نانوذرات به‌وجود آمده است.

تقدیر و تشکر

.

مراجع

[1] N. J. Szymanski, Y. Zeng, H. Huo, C. J. Bartel, H. Kim, G. Ceder, "Toward autonomous design and synthesis of novel inorganic materials", *Mater Horiz,* Vol. 8, No. 8, pp. 2169-2198, 2021.

[2] S. M. Moosavi, K. M. Jablonka, B. Smit, "The Role of Machine Learning in the Understanding and Design of Materials", *J Am Chem Soc*, Vol. 142, No. 48, pp. 20273-87, 2020.

[3] F. Deganello, A. K. Tyagi, "Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials", *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, Vol. 64, No. 2, pp. 23-61, 2018.

[4] E. Carlos, R. Martins, E. Fortunato, R. Branquinho, "Solution Combustion Synthesis: Towards a Sustainable Approach for Metal Oxides", *Chemistry,* Vol.26 ,No. 42, pp. 9099-9125, 2020.

[5] M. S. S. Kumar, H. V. Harini, G. Nagaraju, B. Nirmala, "Combustion synthesis CuO nanoparticles: Application to photocatalytic activity", *Materials Today: Proceedings*, Vol. 49, pp. 860-864, 2022.

[6] M. M. Moqaddam, M. Mirjalili, J. V. Khaki, S. M. Beidokhti, "A new approach in the one-step synthesis of α-MnO2

via a modified solution combustion procedure", Vol. 4, pp. 3909-3819, 2022.

[7] J. O. Ighalo, P. A. Sagboye, G. Umenweke, O. J. Ajala, F. O. Omoarukhe, C. A. Adeyanju, S. Ogunniyi, A. G. Adeniyi, "CuO nanoparticles (CuO NPs) for water treatment: A review of recent advances", *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management,* Vol. 15, pp. 100443, 2021.

[8] S. Behar, P. Gonzalez, P. Agulhon, F. Quignard, D. Świerczyński, "New synthesis of nanosized Cu–Mn spinels as efficient oxidation catalysts", *Catalysis Today*, Vol. 189, No. 1, pp. 35-41, 2012.

[9] A. Sobhani, "Hydrothermal synthesis of $CuMn_2O_4$/CuO nanocomposite without capping agent and study its photocatalytic activity for elimination of dye pollution", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 47, No. 46, pp. 20138-20152, 2022.

[10] Y. Pan, M. Xu, L. Yang, M. Yu, H. Liu, F. Zeng, "Porous architectures assembled with ultrathin Cu_2O–Mn_3O_4 hetero-nanosheets vertically anchoring on graphene for high-rate lithium-ion batteries", *Journal of Alloys and Compounds,* Vol. 819, pp. 152969, 2020.

[11] W. Lu, Y. Li, M. Yang, X. Jiang, Y. Zhang, Y. Xing, "Construction of Hierarchical Mn_2O_3@MnO_2 Core–Shell Nanofibers for Enhanced Performance Supercapacitor Electrodes", *ACS Applied Energy Materials,* Vol. 3, No. 9, pp. 8190-8197, 2020.

[12] M. H. Kim, K. H. Cho, C. H. Shin, S. E. Kang, S. W. Ham, "Total oxidation of propane over Cu-Mn mixed oxide catalysts prepared by co-precipitation method", *Korean Journal of Chemical Engineering,* Vol. 28, No. 4, pp. 1139-1143, 2011.

[13] A. Seubsai, M. Kahn, B. Zohour, D. Noon, M. Charoenpanich, S. Senkan, "Copper–Manganese Mixed Metal Oxide Catalysts for the Direct Epoxidation of Propylene by Molecular Oxygen", *Industrial & Engineering Chemistry Research,* Vol. 54, No. 10, pp. 2638-2645, 2015.

[14] B. Saravanakumar, S. Muthu Lakshmi, G. Ravi, V. Ganesh, A. Sakunthala, R. Yuvakkumar, "Electrochemical properties of rice-like copper manganese oxide ($CuMn_2O_4$) nanoparticles for pseudocapacitor applications", *Journal of Alloys and Compounds,* Vol. 723, pp. 115-122, 2017.

[15] F. Kermani, S. M. Beidokhti, J. V. Khakhi, "A simple thermodynamics model for estimation and comparison the concentration of oxygen vacancies generated in oxide powders synthesized via the solution combustion method", *Ceramics International*, Vol. 45, No. 10, pp. 13496-13501, 2019.

[16] I. V. Morozov, K. O. Znamenkov, Yu. M. Korenev, O. A. Shlyakhtin, "Thermal decomposition of $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ at reduced pressures," *Thermochimica Acta,* Vol. 403, pp. 173–179, 2003

[17] F. Siddique, S. Gonzalez-Cortes, A. Mirzaei, T. Xiao, M. A. Rafiq, X. Zhang, "Solution combustion synthesis: the relevant metrics for producing advanced and nanostructured photocatalysts", *Nanoscale,* Vol. 14, No. 33, pp. 11806-11868, 2022.

[18] A.Vojdani Saghir, S. M. Beidokhti, J. Vahdati Khaki, A. Salimi, "One-step synthesis of single-phase (Co, Mg, Ni, Cu, Zn) O High entropy oxide nanoparticles through SCS procedure: Thermodynamics and experimental evaluation", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 9, pp. 2219, 2020.

[19] A. Kumar, E. E. Wolf, A. S. Mukasyan, "Solution Combustion Synthesis of Metal Nanopowders: Nickel—Reaction

Pathways", *Chemical and Biomolecular Engineering*, Vol. 57, PP. 3473–3479, 2011.

[20] Z. Mollaei, F. Kermani, F. Moosavi, S. Kargozar, J. V. Khakhi, S. M. Beidokhti , "In silico study and experimental evaluation of the solution combustion synthesized manganese oxide (MnO_2) nanoparticles", *Ceramics International*, Vol. 48, No. 2, pp. 1659-1672, 2022.

پیوست

واکنش‌های شیمیایی در نسبت‌های سوخت به اکسیدکننده مختلف

نمونه‌ها	سوخت به اکسیدکننده	واکنش شیمیایی
100CuO	۰/۵	$Cu\ (NO_3)_2{*}3H_2O + 0.555\ C_2H_5NO_2 \rightarrow 0.5\ CuO + 0.5\ Cu\ (NO_3)_2{*}3H_2O + 1.11\ CO_2 + 2.8875\ H_2O + 0.7775\ N_2 + 0.001O_2$
	۰/۷۵	$Cu\ (NO_3)_2{*}3H_2O + 0.8325\ C_2H_5NO_2 \rightarrow 0.75\ CuO + 0.25\ Cu\ (NO_3)_2{*}3H_2O + 1.665\ CO_2 + 4.33125\ H_2O + 1.16625\ N_2 + 0.001875\ O_2$
	۱	$Cu\ (NO_3)_2{*}3H_2O + 1.11\ C_2H_5NO_2 \rightarrow 0.5\ CuO + 0.5\ Cu\ (NO_3)_2{*}3H_2O + 1.11\ CO_2 + 2.8875\ H_2O + 0.775\ N_2 + 0.0025\ O_2$
	۱/۲۵	$Cu\ (NO_3)_2{*}3H_2O + 1.3875\ C_2H_5NO_2 \rightarrow CuO + 2.22\ CO_2 + 5.775\ H2O + 1.555\ N_2 + 0.2775\ C_2H_5NO_2$
$75CuO\text{-}25MnO_2$	۰/۵	$6.75Cu\ (NO_3)_2{*}3H_2O + 2.25Mn\ (NO_3)_2{*}4H_2O + 4.75C_2H_5NO_2 \rightarrow 3.375CuO + 1.125MnO_2 + 3.375Cu\ (NO_3)_2{*}3H_2O + 1.125Mn\ (NO_3)_2{*}4H_2O + 9.5CO_2 + 26.5H_2O + 6.875N_2$
	۰/۷۵	$6.75Cu\ (NO_3)_2{*}3H_2O + 2.25Mn\ (NO_3)_2{*}4H_2O + 7.125C_2H_5NO_2 \rightarrow 5.0625CuO + 1.6875\ MnO_2 + 1.6875Cu\ (NO_3)_2{*}3H_2O + 0.5625Mn\ (NO_3)_2{*}4H_2O + 14.25CO_2 + 39.75H_2O + 10.3125N_2$
	۱	$6.75Cu\ (NO_3)_2{*}3H_2O + 2.25Mn\ (NO_3)_2{*}4H_2O + 9.5C_2H_5NO_2 \rightarrow 6.75CuO + 2.25MnO_2 + 19CO_2 + 53H_2O + 13.75N_2$
	۱/۲۵	$6.75Cu\ (NO_3)_2{*}3H_2O + 2.25Mn\ (NO_3)_2{*}4H_2O + 11.875C_2H_5NO_2 \rightarrow 6.75CuO + 2.25MnO_2 + 2.375C_2H_5NO_2 + 19CO_2 + 53H_2O + 13.75N_2$
$50CuO\text{-}50MnO_2$	۰/۵	$4.5Cu\ (NO_3)_2{*}3H_2O + 4.5Mn\ (NO_3)_2{*}4H_2O + 4.5C_2H_5NO_2 \rightarrow 2.25CuO + 2.25MnO_2 + 2.25Cu\ (NO_3)_2{*}3H_2O + 2.25Mn\ (NO_3)_2{*}4H_2O + 9CO_2 + 27H_2O + 6.75N_2$
	۰/۷۵	$4.5Cu\ (NO_3)_2{*}3H_2O + 4.5Mn\ (NO_3)_2{*}4H_2O + 6.75C_2H_5NO_2 \rightarrow 3.375CuO + 3.375MnO_2 + 1.125Cu\ (NO_3)_2{*}3H_2O + 1.125Mn\ (NO_3)_2{*}4H_2O + 13.5CO_2 + 40.5H_2O + 10.125N_2$
	۱	$4.5Cu\ (NO_3)_2{*}3H_2O + 4.5Mn\ (NO_3)_2{*}4H_2O + 9C_2H_5NO_2 \rightarrow 4.5CuO + 4.5MnO_2 + 18CO_2 + 54H_2O + 13.5N_2$
	۱/۲۵	$4.5Cu\ (NO_3)_2{*}3H_2O + 4.5Mn\ (NO_3)_2{*}4H_2O + 11.25C_2H_5NO_2 \rightarrow 4.5CuO + 4.5MnO_2 + 2.25C_2H_5NO_2 + 18CO_2 + 54H_2O + 13.5N_2$
$25CuO\text{-}75MnO_2$	۰/۵	$2.25Cu\ (NO_3)_2{*}3H_2O + 6.75Mn\ (NO_3)_2{*}4H_2O + 4.25C_2H_5NO_2 \rightarrow 1.125CuO + 3.375MnO_2 + 1.125Cu\ (NO_3)_2{*}3H_2O + 3.375Mn\ (NO_3)_2{*}4H_2O + 8.5CO_2 + 27.5H_2O + 6.625N_2$
	۰/۷۵	$2.25Cu\ (NO_3)_2{*}3H_2O + 6.75Mn\ (NO_3)_2{*}4H_2O + 6.375C_2H_5NO_2 \rightarrow 1.6875CuO + 5.0625MnO_2 + 0.5625Cu\ (NO_3)_2{*}3H_2O + 1.6875Mn\ (NO_3)_2{*}4H_2O + 12.75CO_2 + 41.25H_2O + 9.9375N_2$
	۱	$2.25Cu\ (NO_3)_2{*}3H_2O + 6.75Mn\ (NO_3)_2{*}4H_2O + 8.5C_2H_5NO_2 \rightarrow 2.25CuO + 6.75MnO_2 + 17CO_2 + 55H_2O + 13.25N_2$
	۱/۲۵	$2.25Cu\ (NO_3)_2{*}3H_2O + 6.75Mn\ (NO_3)_2{*}4H_2O + 10.625C_2H_5NO_2 \rightarrow 2.25CuO + 6.75MnO_2 + 2.125C_2H_5NO_2 + 17CO_2 + 55H_2O + 13.25N_2$
$100MnO_2$	۰/۵	$Mn\ (NO_3)_2{*}4H_2O + 0.4445\ C_2H_5NO_2 \rightarrow 0.5\ MnO_2 + 0.5\ Mn\ (NO_3)_2{*}4H_2O + 0.889\ CO_2 + 3.1125\ H_2O + 0.72225\ N_2$
	۰/۷۵	$Mn\ (NO_3)_2{*}4H_2O + 0.66675C_2H_5NO_2 \rightarrow 0.75MnO_2 + 0.25\ Mn\ (NO_3)_2{*}4H_2O + 1.3335CO_2 + 4.667H_2O + 1.0833N_2$
	۱	$Mn\ (NO_3)_2{*}4H_2O + 0.889C_2H_5NO_2 \rightarrow MnO_2 + 1.7778CO_2 + 2.6225H_2O + 1.4445N_2$
	۱/۲۵	$Mn\ (NO_3)_2{*}4H_2O + 1.11125C_2H_5NO_2 \rightarrow MnO_2 + 0.22235C_2H_5NO_2 + 1.7778CO_2 + 6.2225H_2O + 1.4445N_2$